第30卷 第2期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 2
2016 年 2 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH February 2016

聚苯胺微乳液的制备及与叔氟丙烯酸酯乳液复合涂层的防腐性能*

李玉峰[1] 祝晶晶[2] 高晓辉[2] 徐 莹[1]

1. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院 齐齐哈尔 161006
2. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院 齐齐哈尔 161006

摘 要 以十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂合成了能与丙烯酸酯类乳液混溶的聚苯胺(PANI)微乳液, 然后将PANI微乳液混入叔碳酸乙烯酯改性的含氟丙烯酸酯(叔氟丙烯酸酯, VFAc)乳液中在Q235钢表面制备出复合防腐涂层。用红外光谱(FTIR)和透射电子显微镜(TEM)表征PANI的结构并测试PANI微乳液的粒径, 研究了PANI微乳液与VFAc乳液的质量比对复合涂层疏水性、湿附着力及防腐蚀性能的影响。结果表明, 当PANI微乳液与VFAc乳液质量比为1∶2时复合涂层有较好的疏水性和防腐蚀性能。提出了复合涂层的防腐蚀机理。

关键词 有机高分子材料, 聚苯胺, 微乳液, 叔氟丙烯酸酯, 复合涂层, 防腐蚀

分类号 TB324 文章编号 1005-3093(2016)02-0131-09

Preparation of Polyaniline Microemulsion and Anticorrosion Performance of Its Composite Coatings with Versatate-Fluoro-Acrylate Emulsion

LI Yufeng [1**] ZHU Jingjing [2] GAO Xiaohui [2] XU Ying [1]

1. College of Material Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

*Supported by Postdoctoral Science-research Developmental Foundation of Heilongjiang Province of China No. LBH-Q13171 and Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China No. E201138.

Manuscript received January 20, 2015; in revised form June 26, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (0)15145240877, E-mail: lyf1170@163.com

ABSTRACT Polyaniline (PANI) microemulsion, which is miscible with acrylate emulsion, was synthesized with sodium dodecyl sulfate (SDS) as emulsifier. PANI/VFAc composite emulsions were prepared by blending PANI microemulsion and the versatate modified acrylate emulsion containing fluorine (versatate-fluoro-acrylate emulsion, VFAc). Then PANI/VFAc composite emulsion was applied on Q235 steel surface to prepare the composite anticorrosion coatings. The molecular structure and particle size of PANI were characterized by Fourier transformation infrared spectrum (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and particle size analyzer. The influence of different proportion of PANI microemulsion and VFAc emulsion on properties such as hydrophobic, wet adhesion and anticorrosion of the formed coatings was studied. The results show that the composite coating exhibits the best hydrophobic property and corrosion resistance when the proportion of PANI microemulsion and VFAc emulsion is 1: 2. The anticorrosion mechanism of PANI/VFAc composite coating on Q235 steel was proposed.

KEY WORDS organic polymer materials, polyaniline, microemulsion, versatate-fluoro-acrylate, composite coatings, anticorrosion

在涂层材料中引入导电填料, 有利于提高涂层的防腐蚀性能[1]。聚苯胺(PANI)是一种导电高分子材料, 性能稳定且对环境友好。聚苯胺的氧化还原电位远高于金属, 在酸性或中性介质中通过电子转移作用和氧化还原作用使金属表面钝化, 形成起保护作用的氧化层[2]。因此, 聚苯胺可作为腐蚀抑制剂与高分子成膜物质混合制备复合防腐蚀涂层材

* 黑龙江省博士后科研启动金LBH-Q13171和黑龙江省自然科学基金面上项目E201138资助项目。

2015年1月20日收到初稿; 2015年6月26日收到修改稿。

本文联系人: 李玉峰, 教授

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.042

料[3]。在众多的成膜物质中,丙烯酸酯树脂具有成膜性好、附着力强、耐候性好等优点,受到了极大的关注[4]。目前,制备PANI/丙烯酸酯复合防腐蚀材料的方法,大多是将PANI粉末溶于特定的溶剂中再与丙烯酸酯树脂混合[5],或将PANI粉末加入丙烯酸酯树脂中共同研磨分散[6]。但是这两种方法都难以用于制备水性PANI/丙烯酸酯复合材料,限制了PANI在水性涂料中的应用。范文玉等以纳米硅溶胶为分散模板制备出水分散的PANI复合材料,并以丙烯酸酯乳液为成膜物质研究其防腐蚀性能[7]。将PANI直接制成水乳液有利于其在丙烯酸酯乳液中的分散,并且水性化的PANI也具有较高氧化还原电位,可使金属表面钝化[8-10]。合成PANI乳液是以十二烷基苯磺酸(DBSA)为乳化剂[11],但是DBSA酸性较强,易使丙烯酸酯乳液破乳,从而影响乳液复合的效果。十二烷基硫酸钠(SDS)是一种偏中性的乳化剂,且对苯胺单体和丙烯酸酯类单体均具有良好的乳化能力。本文选择SDS为乳化剂合成与丙烯酸酯乳液混溶性良好的PANI微乳液,以叔碳酸乙烯酯为成膜单体、甲基丙烯酸十二氟庚酯为疏水单体合成叔氟丙烯酸酯乳液(VFAc),将两种乳液混合并在Q235钢表面制备复合防腐蚀涂层,研究不同质量比PANI/VFAc复合涂层保护Q235钢的效果。

1 实验方法

1.1 PANI/VFAc复合涂层的制备

实验用原料:苯胺(An,蒸馏后使用)、过硫酸铵(APS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、氯化钠(NaCl)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA),均为分析纯;甲基丙烯酸十二氟庚酯(DF-MA),工业级;叔碳酸乙烯酯(Veova 10),工业级;1-烯丙氧基-3-(4-壬基苯酚)-2-丙醇聚氧乙烯(10)醚硫酸铵(DNS-86),工业级;碳酸氢钠($NaHCO_3$),分析纯;实验用水为蒸馏水。

将适量的SDS和100ml水加入到装有电动搅拌机、温度计的250ml三口瓶中,超声使SDS完全溶解,加入5 mmol An后搅拌30min至苯胺乳化。用冰水浴调节溶液的温度为10℃,匀速滴加引发剂APS的水溶液,反应6 h后得到稳定的草绿色PANI乳液。SDS与苯胺的摩尔比为1∶1,APS与苯胺的摩尔比为1∶1。制备出的PANI微乳液与丙烯酸酯乳液具有良好的混溶性。

按照文献[12]给出的方法合成VFAc乳液,再将合成的PANI微乳液按照比例加入其中(PANI微乳液与VFAc乳液的质量比为3∶1, 2∶1, 1∶1, 1∶2, 1∶3),磁力搅拌10 min至混合均匀。最后将混合乳液涂刷在洁净的电极或测试钢片表面,使干燥后的涂层厚度约为50 μm。

1.2 样品的表征

将PANI微乳液破乳后制成粉末,用Spertrum one型红外光谱仪采用KBr压片法测试其结构,扫描范围400~4000 cm^{-1};使用H-7650型透射电子显微镜观察PANI微乳胶粒子的形态;用LS800激光粒径分析仪测试PANI微乳液乳胶粒子的粒径及分布;用S-4300型扫描电子显微镜观察Q235钢及Q235钢与复合涂层界面处的形貌;用ESCALAB250X型多功能光电子能谱仪对Q235钢及复合涂层/Q235钢界面进行全谱扫描和氧谱扫描,采用Al $K\alpha$线为X光源,功率为300 W。

用JY-82B型接触角测定仪测定复合涂层对水的静态接触角,取每个样品5次测量结果的平均值。然后将测试样品放入密闭且充满饱和水蒸气的实验容器中,以维持液滴并观察接触角随接触时间的变化情况[13]。将涂有不同涂层的钢片置于蒸馏水中浸泡48h,复合涂层的吸水率为

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \qquad (1)$$

其中m_0和m_1分别是涂层吸水前和吸水后的质量。将涂有复合涂层的测试钢片在水中浸泡24 h,然后根据GB/T9286-1998规定用HGQ型漆膜划格器测试涂层吸水后涂层与金属基材表面的湿附着力。

使用CS310型电化学工作站测试涂层的电化学阻抗谱和极化曲线,腐蚀介质是3.5%NaCl溶液,体系是以铂柱电极作为辅助电极,Ag|AgCl电极作为参比电极,涂有复合乳胶涂层的钢片作为工作电极的三电极系统。工作电极面积1 cm^2。极化曲线的测试电位范围为-0.2 V−0.4 V(相对开路电位),扫描速率为0.5 mV/s。在开路电位下测试电化学阻抗谱,频率范围为10^{-1}−10^5 Hz,交流幅值为10 mV。用OL-T-60型盐雾箱测试涂层的耐盐雾性能,所用盐水的浓度为5%。

2 结果和讨论

2.1 聚苯胺的结构与形貌

图1给出了PANI的红外光谱图,在1566 cm^{-1}和1496 cm^{-1}处分别为苯醌环的骨架振动吸收峰和苯环的骨架振动吸收峰,在1307 cm^{-1}和1220 cm^{-1}处出现了C-N的伸缩振动吸收峰,在883 cm^{-1}处出现了1, 4-取代苯环的-C-H键的面外弯曲振动峰[14, 15]。这些结果与掺杂态PANI的红外光谱一致。另外,在2930 cm^{-1}和2859 cm^{-1}处出现了C-H的特征吸收峰,

该峰来源于乳化剂SDS。

图2给出了PANI乳胶粒子的透射电子显微镜照片。可以看出, 制备出的PANI乳胶粒子分散较为均匀, 没有团聚, 粒径为40-60 nm。较小的粒径有利于PANI微乳液在丙烯酸酯类乳液中均匀分散。

图3给出了合成的PANI微乳液的粒径分布图, 从图3可见, PANI微乳液的粒径呈单一分布, 平均粒径为55 nm, 粒径范围为35-85 nm, 且主要集中在45-60 nm, 与透射电子显微镜观察到的结果基本一致。

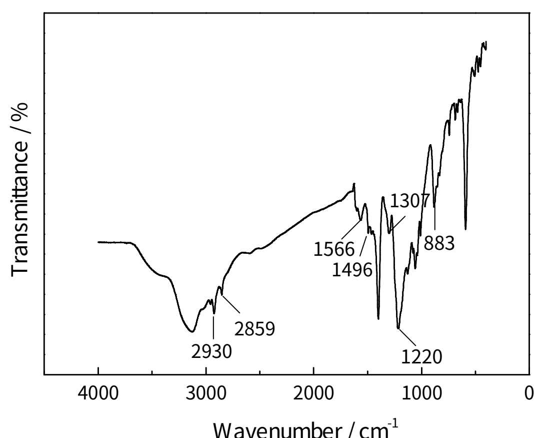


图1 PANI的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of PANI

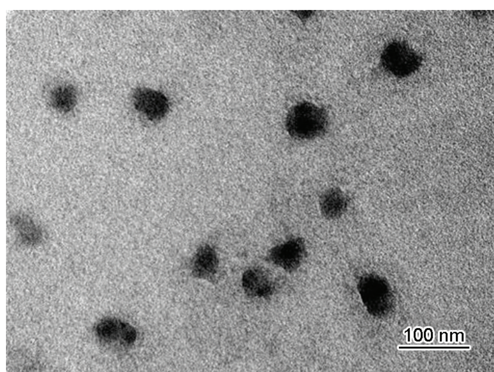


图2 PANI乳胶粒子的透射电子显微镜照片

Fig.2 TEM photograph of PANI emulsion paticles

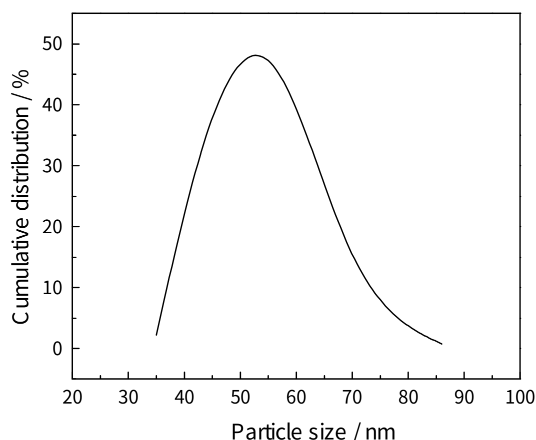


图3 PANI微乳液的粒径分布

Fig.3 Particle size distribution of PANI microemulsion

2.2 复合涂层的耐水性和附着力

PANI具有良好的氧化还原特性, 能使Q235钢表面钝化从而提供防腐蚀性能。但是PANI微乳液本身的成膜性不好, 附着力差, 亲水性强, 限制了其防腐蚀性能的发挥。VFAc乳胶涂层因聚合物中叔碳酸乙烯酯链段的柔软性和含氟链段的表面迁移而具有良好的成膜性、附着力和疏水性。将PANI微乳液与VFAc乳液混合可提高复合涂层的综合性能, 这种性能的提高在很大程度上取决于两种乳液的质量比。

图4给出了PANI微乳液与VFAc乳液不同质量比的复合涂层的接触角随接触时间的变化图。从图4可以看出, 当VFAc乳液加入量较少时涂层接触角随接触时间的延长下降趋势较大。当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比为3∶1时接触角由刚接触时的95.67°下降到接触240 min后的56.74°, 复合涂层由疏水变为亲水。因为PANI是一种亲水性材料, 过多的PANI的存在会降低涂层的疏水性, 随着接触时间的增加涂层表面会逐渐被水滴浸润。这样的涂层不利于对基材的长期保护。随着VFAc乳液加入量的增加, 复合涂层的接触角随着接触时间的延长下降的趋势越来越缓慢。当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比为1∶1时接触角由刚接触时的107.06°下降到接触240 min后的91.53°, 质量比为1∶2时由110.98°下降到101.90°, 质量比为1∶3时由112.59°下降到104.04°。测试结果表明, PANI/VFAc复合涂层在VFAc乳液加入量足够时能长期保持疏水状态。但是, 当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比为1: 3时接触角比1∶2时增加不多, 再继续增加VFAc乳液的用量对提高复合涂层的疏水性意义不大。

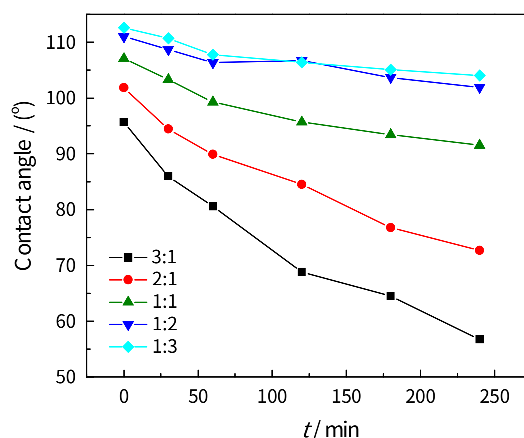


图4 不同比例PANI/VFAc复合涂层的接触角与接触时间的关系

Fig.4 Relationship between contact angle of different proportion of PANI/VFAc composite coatings and contact time

表1 涂覆PANI/VFAc复合涂层Q235钢的吸水率、湿附着力及极化曲线拟合数据

Table 1 Water absorption, wet adhesion and fitting values of potentiodynamic polarization curves for Q235 steel coated by the PANI/VFAc composite coatings

PANI/VFAc	Water absorption /%	Wet adhesion /grade	Corrosion rate /mm·a^{-1}	R_p / Ω	I_{corr} / A·cm^{-2}	E_{corr} / V	P_{EF} / %
PANI	——	5	3.20×10^{-2}	4.56×10^{3}	9.73×10^{-6}	-0.49	——
3∶1	13.55	2	9.38×10^{-3}	3.27×10^{4}	7.97×10^{-7}	-0.41	86.06
2∶1	6.82	1	1.30×10^{-3}	2.37×10^{5}	1.10×10^{-7}	-0.35	98.08
1∶1	3.29	0	1.03×10^{-3}	3.00×10^{5}	8.72×10^{-8}	-0.30	98.48
1∶2	2.11	0	1.74×10^{-4}	1.76×10^{6}	1.48×10^{-8}	-0.28	99.74
1∶3	2.08	0	5.59×10^{-4}	5.49×10^{5}	4.75×10^{-8}	-0.36	99.17

由表1中吸水率和附着力的数据也可以看出，随着VFAc乳液加入量的增加复合涂层的吸水率和湿附着力变好，当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比超过1∶1时复合涂层的湿附着力增强，可保持在0级；复合涂层的吸水率下降，可保持在2%-3.5%。

2.3 复合涂层的防腐蚀性能

图5给出了不同质量比PANI/VFAc复合涂层的极化曲线，极化曲线的拟合数据及腐蚀防护效率(P_{EF})列于表1。腐蚀防护效率的计算方法，见Stern-Geary方程式(2)和式(3)。式中I_{corr}为阴极极化曲线和阳极极化曲线切线的交点对应的腐蚀电流密度值，b_a和b_c分别为阴极极化曲线和阳极极化曲线的Tafel斜率。

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)I_{corr}} \quad (2)$$

$$P_{EF} = [\frac{(R_P)_{PANI/VFAc} - (R_P)_{PANI}}{(R_P)_{PANI/VFAc}}] \times 100\% \quad (3)$$

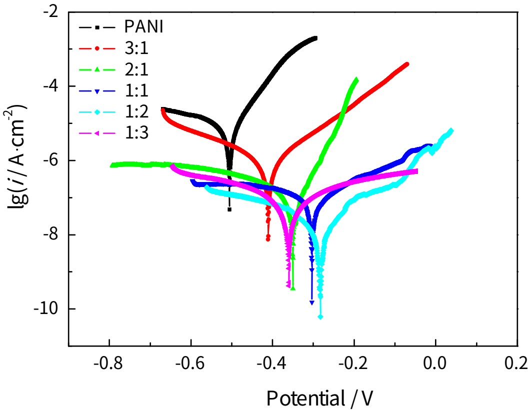


图5 涂覆不同比例PANI/VFAc复合涂层的Q235钢的极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves for Q235 steel coated by different proportion of PANI/VFAc composite coatings

图像和拟合数据表明，纯PANI涂层具有一定的防腐蚀性能，但与其它复合涂层相比其腐蚀电流密度大，自腐蚀电位低，说明其发生腐蚀的倾向较强，而防腐蚀效果并不是很好。PANI虽然具有氧化还原特性，能使金属钝化从而抑制腐蚀，但是本文的PANI涂层是以乳液的形式涂覆而成，乳液成膜性不好，涂层亲水性较强，涂层与Q235钢的湿附着力很差(5级)，PANI的防腐蚀作用没有很好地体现出来。与VFAc乳液复合后可改善复合涂层的疏水性及其与Q235钢的湿附着力，但是当VFAc乳液用量过少时PANI/VFAc复合涂层的疏水性提高不多，附着力也不是很好，涂层易脱落导致涂层的腐蚀电流密度较大、腐蚀电位也较低；当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比达到1∶2时复合涂层的吸水率为2.11%，湿附着力为0级，涂层腐蚀电流密度为1.48×10^{-8} A/cm^2，腐蚀电位为−0.28 V，腐蚀防护效率达到99.74%，表现出较好的防腐蚀效果；继续增加VFAc乳液的用量，涂层的防腐蚀性能会有所下降，是复合涂层中PANI的含量相对减少造成的。相对较少的聚苯胺使涂层钝化金属的能力变弱，使复合涂层的防腐性能不够理想。

根据电化学阻抗谱可评价涂层对金属的防护性能及涂层下金属的腐蚀反应过程[16]。图6a给出了纯PANI乳液涂层的电化学阻抗谱Nyquist图。可以看出，PANI的Nyquist图表现为半容抗弧，容抗弧的半径很小，而且随着浸泡时间的延长，容抗弧半径逐渐下降，浸泡48h时容抗弧半径变得非常小，说明纯PANI乳液涂层的腐蚀防护作用和耐久性较弱，不能单独使用。图6b-f给出了不同质量比PANI/VFAc复合涂层的Nyquist图。由于VFAc的引入使复合涂层的耐水性和湿附着力变好，复合涂层的阻抗也随着VFAc的引入而增加，但是当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比超过1∶2时阻抗又有所下降。从图6b可见，浸泡初期涂层的Nyquist图就出现了两个容抗弧，表明复合涂层的屏蔽作用发挥不理想，腐蚀介质

已经向涂层内部扩散, 同时金属表面形成钝化膜; 随着浸泡时间的延长涂层的容抗弧半径大幅度下降, 涂层的防护效能大幅度降低。当浸泡到96 h时在低频出现扩散, 表明腐蚀介质已经透过钝化膜扩散至金属表面, 体系进入浸泡末期。这些结果说明, 当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比为3∶1时涂层的屏蔽性能和耐久性并不是很好, 对Q235钢的保护仍以钝化膜为主。随着复合涂层中VFAc的增多涂层对金属的腐蚀防护作用越来越大, 涂层进入浸泡末期的时间越来越长, 当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比达到1∶2时涂层的容抗弧半径增至最大, 阻抗达到5×10^6 Ω•cm^2 (图6e); 随着浸泡时间的延长容抗弧半径也逐渐减小, 但是在浸泡240 h时才出现两个容抗弧。此时涂层与钝化层对金属共同起到防护作用, 浸泡至360 h时才出现轻微扩散, 腐蚀介质向涂层与钝化层的内部扩散, 进入浸泡末期, 说明涂层的防腐蚀性能和耐久性很好。再继续增加VFAc在涂层中的含量则涂层的容抗弧半径有所减小, 并随着浸泡时间的延长下降的幅度增大(图6f)。浸泡48 h时低频处出现了拖尾现象, 这是涂层中PANI的含量相对减少使涂层对Q235钢的钝化能力变弱造成的; 浸泡至240 h时出现了严重扩散, 涂层进入浸泡末期。该结论与极化曲线测试结果一致。

图7给出了不同浸泡时间涂层电化学阻抗谱的等效拟合电路, (a)为浸泡初期, (b)为浸泡浸泡中后期, (c)为浸泡末期。其中R_s为溶液电阻, R_c为涂层

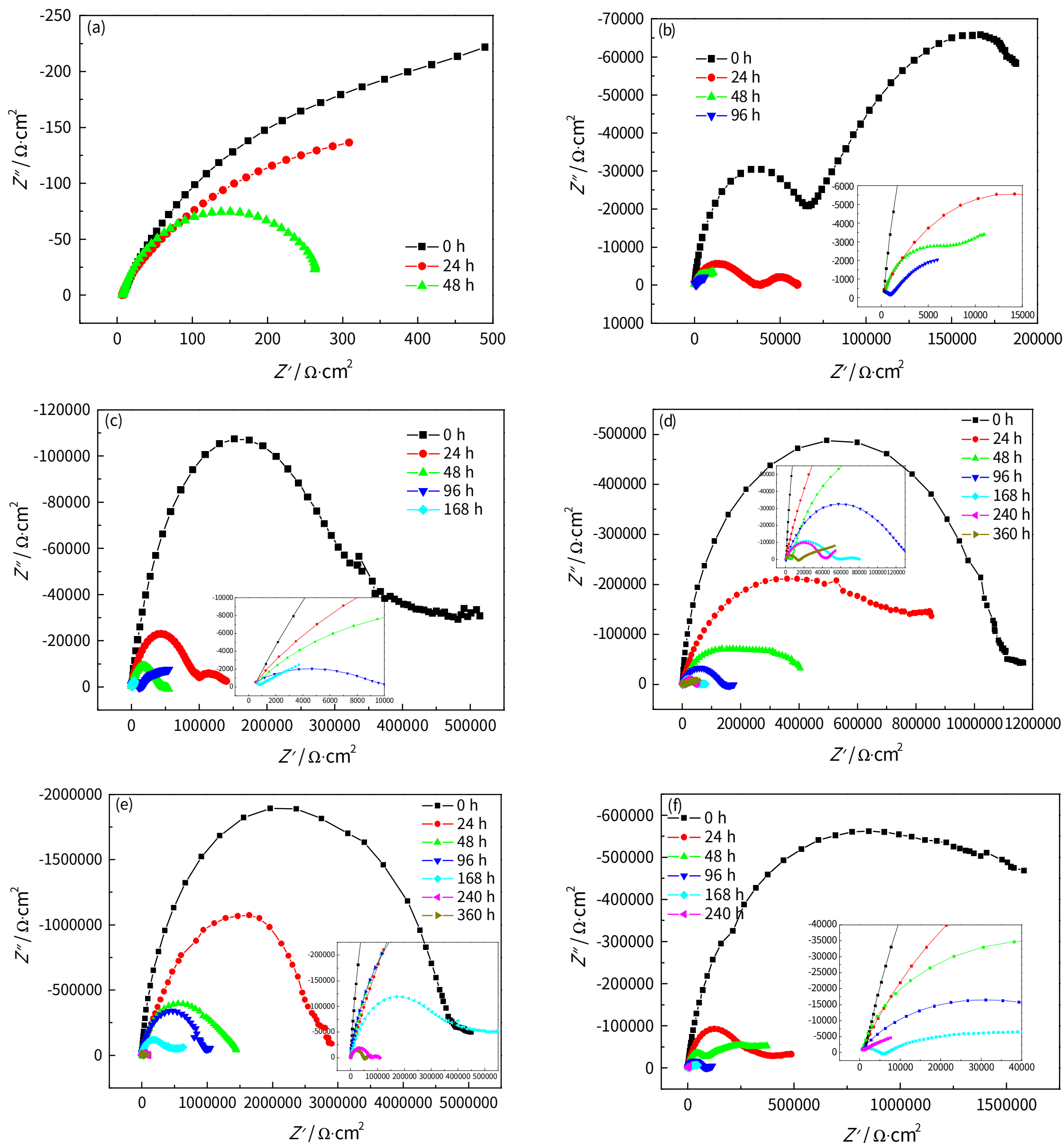


图6 涂覆PANI和不同比例的PANI/VFAc 的涂层的Q235钢的电化学阻抗谱

Fig.6 EIS for Q235 steel coated by (a) PANI coating and different proportion of PANI/VFAc composite of (b) 3∶1, (c) 2∶1, (d) 1∶1, (e) 1∶2, (f) 1∶3

电阻, CPE为与涂层电容相关的常相位角元件, C_{dl}为涂层下的双电层电容, R_{ct}为电荷转移电阻, Z_w为扩散电阻。在浸泡初期涂层的Nyquist曲线只有一个时间常数, 表现为一个容抗弧, 此时涂层具有良好的防腐蚀性能, 等效电路如图7(a)。随着浸泡时间的延长腐蚀介质逐渐向涂层内部扩散, Nyquist曲线出现两个时间常数, 等效电路如图7(b)。随着浸泡时间的继续延长腐蚀介质已透过涂层及钝化层扩散至金属表面, Nyquist曲线在低频处出现扩散现象, 涂层的防腐蚀性能下降, 此时的等效电路如图7(c)[17]。

图8(a-f)给出了涂覆不同涂层的Q235钢盐雾测试前的照片。图8(a1)给出了纯聚苯胺涂层进行4h盐雾试验后的照片。由于纯聚苯胺涂层的成膜性和附着力都很差, 盐雾试验后涂层开裂, 涂层下的钢呈灰白色, 还未被腐蚀。这得益于PANI使Q235钢发生钝化形成了钝化膜, 钝化膜阻止了Q235钢的深度腐蚀, 但是只凭一层钝化膜不能对Q235钢实现长期的保护。图8(b1-f1)给出了涂覆不同比例PANI/

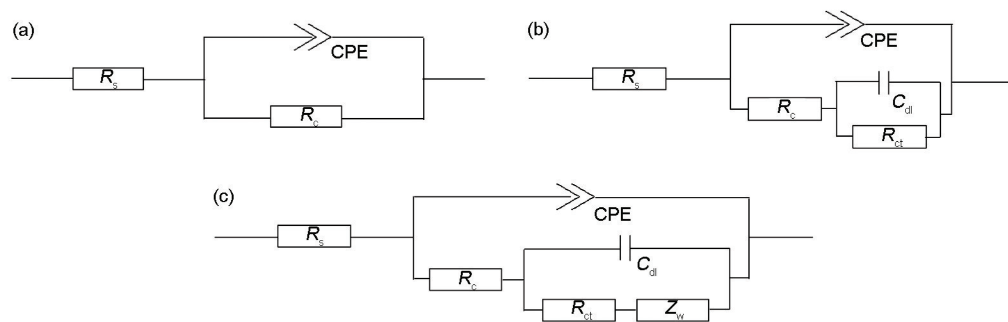


图7 不同浸泡时间的涂层的电化学阻抗谱的等效电路

Fig.7 Equivalent circuit of EIS with the coatings in different immersing time

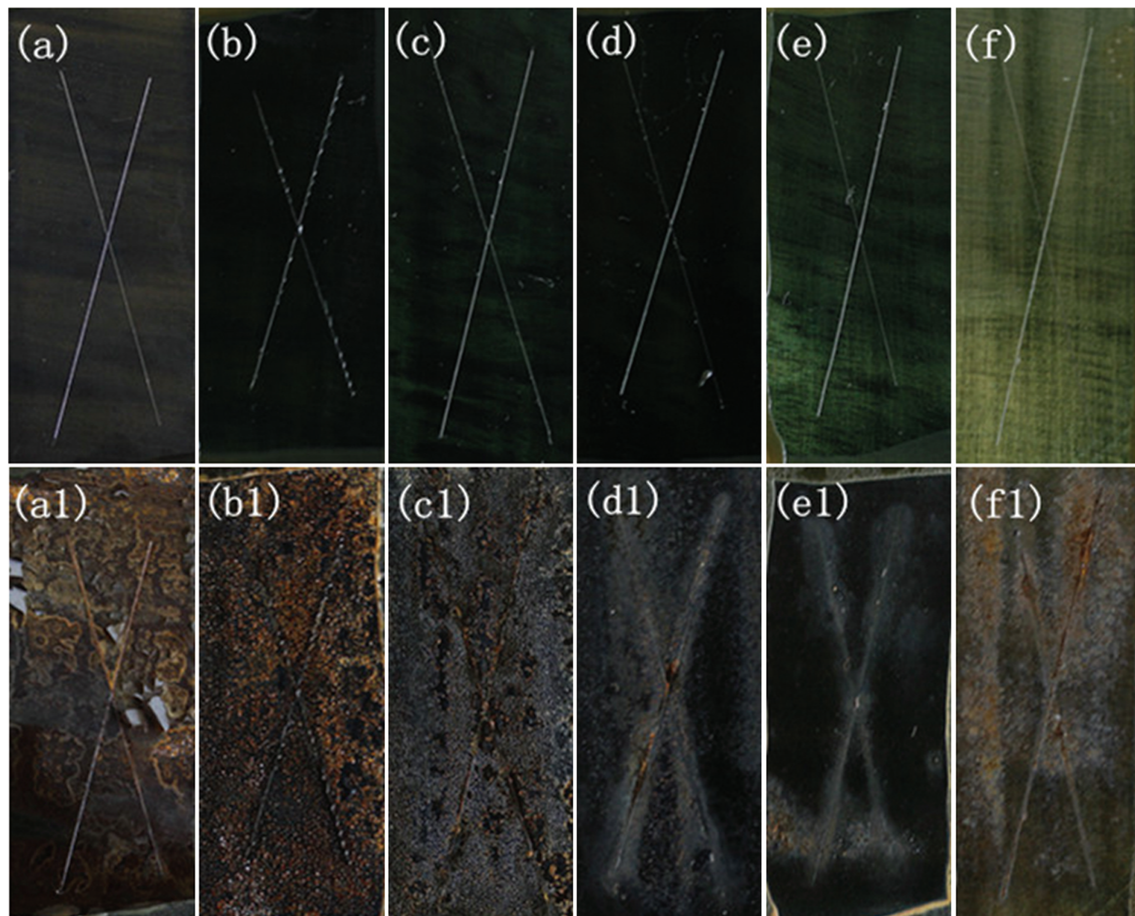


图8 涂覆PANI和不同比例PANI/VFAc的涂层的Q235钢的盐雾试验照片

Fig.8 Salt spray test photos for Q235 steel coated by (a, a1) PANI coating and different proportion of PANI/VFAc composite of (b, b1) 3∶1, (c, c1) 2∶1, (d, d1) 1∶1, (e, e1) 1∶2, (f, f1) 1∶3

VFAc 涂层的 Q235 钢进行 240 h 盐雾试验后的照片。这些照片表明, 随着 PANI/VFAc 比例的减小涂层的防腐蚀性能先增强后减弱, 当 PANI 微乳液与 VFAc 乳液的质量比为 1: 2 时 Q235 钢腐蚀最为轻微, 说明该涂层的防腐蚀效果最佳。这与电化学测试结果一致。从图 8 还可以看出, 盐雾试验后划痕处变得不明显, 说明聚苯胺的存在具有自修复功能。

2.4 扫描电子显微镜(SEM)和X-射线光电子能谱(XPS)分析

图 9 给出了 Q235 钢表面和在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h 后 Q235 钢与 PANI/VFAc 涂层界面处的扫描电子显微镜照片。可以看出, Q235 钢表面光滑洁净、略带少许由于打磨而留下的划痕(图 9a); 而涂覆 PANI/VFAc 涂层的 Q235 钢在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 24 h 后在钢的表面产生了一层致密的保护膜(图 9b), 该膜是复合涂层中聚苯胺组分在腐蚀介质的作用下使金属钝化形成的, 钝化膜和复合涂层一起对金属具有长期的保护作用。

图 10(a)给出了 Q235 钢表面的 XPS 全谱。可见在结合能为 710.5 eV 处存在一个峰, 属于 Fe_2O_3 或

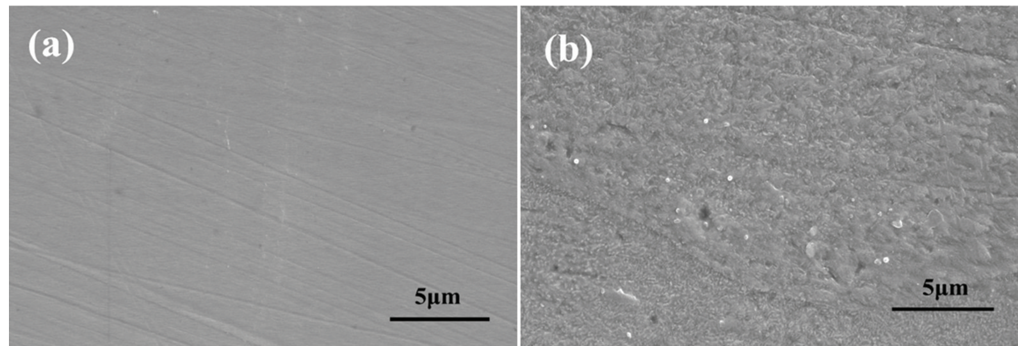


图 9　Q235 钢表面和在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24h 后 PANI/VFAc 涂层下 Q235 钢表面的扫描电子显微镜照片

Fig.9 SEM photo of (a) Q235 steel surface, (b) the underlying Q235 steel surface for the PANI/VFAc coating after 24h immersed in 3.5% NaCl solution

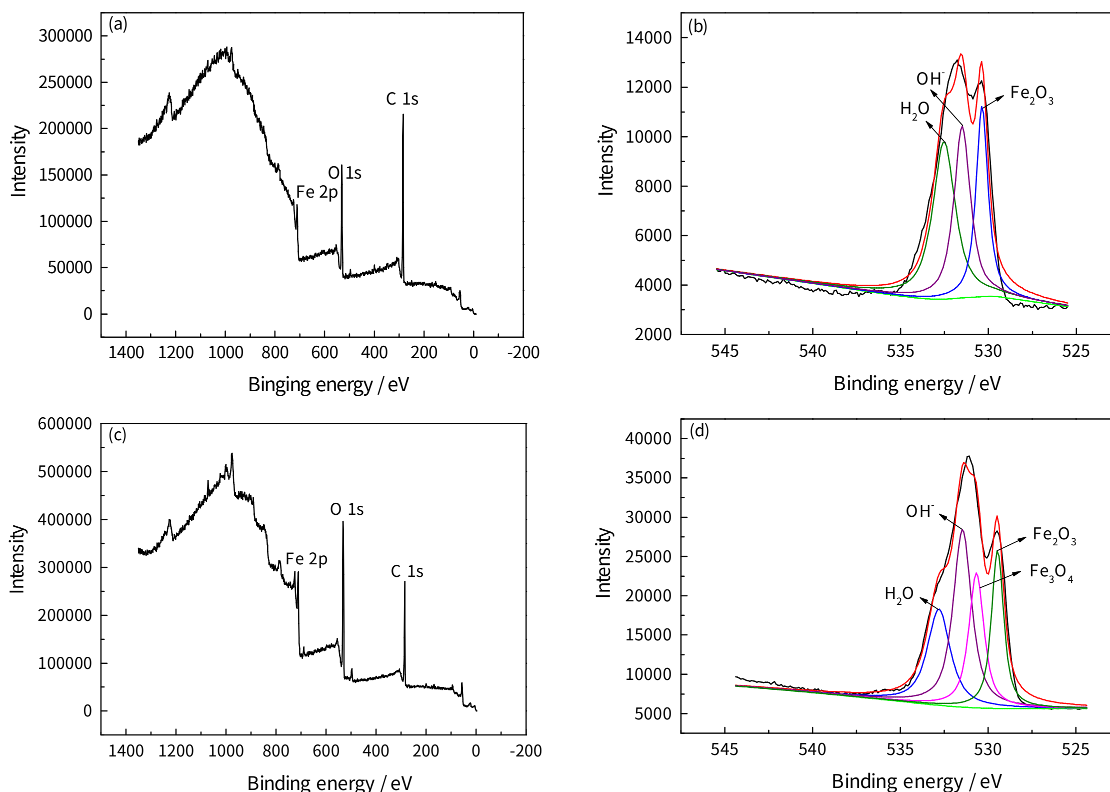


图 10　Q235 钢表面和在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 24 h 后 PANI/VFAc 涂层下 Q235 钢表面的 X-射线光电子能谱 (全谱和 O 1s 谱)

Fig.10 XPS survey spectra(a、c) and XPS spectrum of O 1s(b、d) of the steel surface and the steel surface underlying PANI/VFAc coating after 24 h immersed in 3.5% NaCl solution

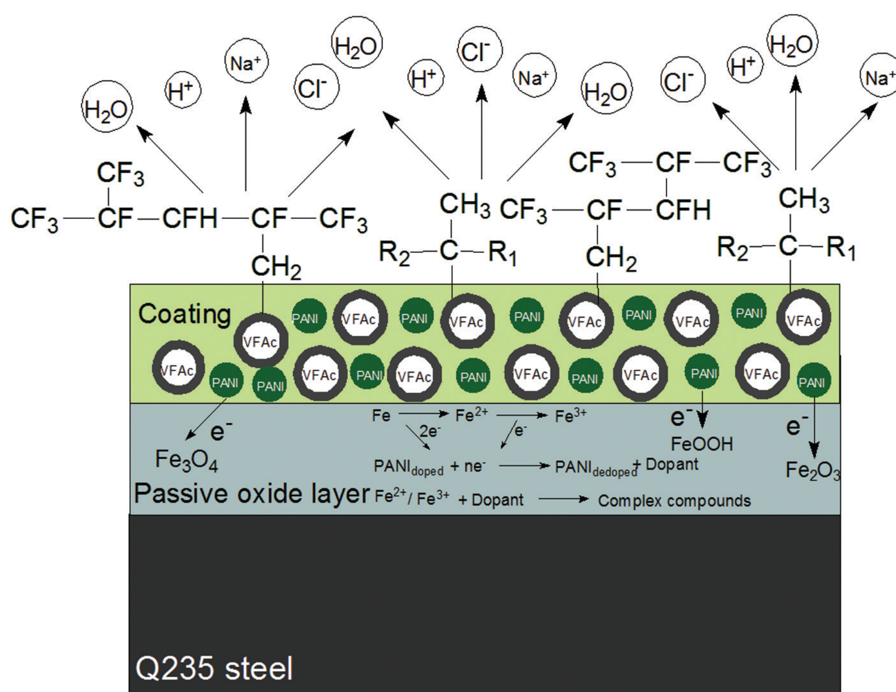


图11 PANI/VFAc复合涂层对Q235钢的防腐蚀机理

Fig.11 Anticorrosion mechanism of PANI/VFAc composite coating on Q235 steel

FeOOH[18]。全谱中氧元素的精细谱见图10(b), 图中电子结合能在529.5 eV处对应Fe_2O_3, 在531.4 eV和532.8 eV处分别为OH^-和H_2O的峰[19]。结合图10(a)与图10(b)的结果, 证明Q235钢表面由Fe_2O_3和FeOOH组成。Fe_2O_3和FeOOH均为疏松的物质, 不能阻止钢进一步被腐蚀。

图10(c)给出了涂覆PANI/VFAc复合乳胶涂层的Q235钢在3.5%NaCl溶液中浸泡24 h后揭掉涂层后的钢表面的XPS全谱。可见在结合能为710.5 eV和723.5 eV处存在两个峰, 分别对应Fe_2O_3或FeOOH和Fe_3O_4[20]。图10(d)给出了全谱中氧元素的精细谱。图中电子结合能在529.5 eV和530.5 eV处分别对应Fe_2O_3和Fe_3O_4[21], 电子结合能在531.4 eV和532.8 eV处分别为OH^-和H_2O的峰。结合图10(c)与图10(d)的结果, 证明钝化膜是由Fe_2O_3、FeOOH和Fe_3O_4组成的。XPS结果表明, 复合涂层中PANI组分在腐蚀介质的作用下可使Q235钢钝化形成一层致密的氧化膜, 使PANI/VFAc复合涂层对Q235钢能形成长期保护。该结论与SEM分析结果一致。

2.5 防腐蚀机理分析

研究结果证明, 制备的PANI/VFAc复合涂层对Q235钢具有良好的防腐蚀性能。复合涂层防腐蚀机理的分析, 如图11所示。在复合涂层中, VFAc乳液随着水分的挥发逐渐形成连续的膜层, PANI粒子均匀分散其中。在复合乳液成膜过程中聚合物链中含氟组分向涂层表面迁移, 形成疏水表面, 有效阻止了腐蚀介质浸入涂层; 叔碳酸乙烯酯链段的引入使分子链更加柔软, 提高了涂层与基材之间的湿附着力。同时, 伞状的叔碳基团协同氟原子增强对分子链的屏蔽作用, 进一步提高涂层表面的疏水性, 很好地阻隔了H_2O、Cl^-、Na^+等腐蚀介质的浸入; PANI使涂层具有氧化还原性能, 在电子的作用下PANI由氧化态转变为还原态, 在钢表面形成钝化层(图9b)。复合涂层中的氟原子、叔碳基团、PANI三者的共同作用使涂层具有很好的屏蔽性能和氧化还原特性, 从而具有良好的防腐蚀性能。

3 结　论

使用以SDS为乳化剂合成的PANI微乳液制备出的PANI为掺杂态, 粒径为40-60 nm, 能与VFAc乳液混溶。当PANI微乳液与VFAc乳液的质量比为1∶2时制得的PANI/VFAc复合涂层具有较好的耐水性、附着力和防腐蚀性能, 其水接触角达到110.98°, 吸水率为2.11%, 腐蚀电流密度为1.48×10^{-8} A/cm^2, 电化学阻抗值为5×10^6 Ω·cm^2。PANI/VFAc复合涂层可使Q235钢表面钝化形成一层保护膜, 钝化膜的成分为Fe_2O_3、FeOOH和Fe_3O_4。

参 考 文 献

1 LIU Shinian, WANG Cheng, FAN Shengping, LU Guohua, WANG Fuhui, Preparation and anticorrosion performance of conductive epoxy resin based composite coatings, Chinese Journal of Materials

Research, **28**(11), 835(2014)
(刘世念, 王　成, 范圣平, 卢国华, 王福会, 环氧树脂基导电复合涂层的制备及防腐蚀性能, 材料研究学报, **28**(11), 835(2014))

2 U. Riaz, C. Nwaoha, S. M. Ashraf, Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers, Progress in Organic Coatings, **77**(4), 743(2014)

3 WANG Na, CHENG Keqi, WU Hang, WANG Fuhui, Preparation and anti-corrosion properties of conductive polyaniline/waterborne epoxy resin coatings, Chinese Journal of Materials Research, **27**(4), 432(2013)
(王　娜, 程克奇, 吴　航, 王福会, 导电聚苯胺/水性环氧树脂防腐涂料的制备及防腐性能, 材料研究学报, **27**(4), 432(2013))

4 M. Jana, Š. Jaromír, P. Luboš, R. Tomáš, V. Petr, Effect of functionalised core-shell microgels prepared by emulsion polymerisation on acrylic coatings properties, Progress in Organic Coatings, **63**(2), 175(2008)

5 D. S. Solange, Smart coating based on polyaniline acrylic blend for corrosion protection of different metals, Surface and Coatings Technology, **201**(16-17), 7574(2007)

6 N. Plesu, G. Ilia, A. Pascariu, V. Gabriela, Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline-acrylic blends, Synthetic Metals, **156**(2-4), 230(2006)

7 KANG Xianjin, FAN Wenyu, ZHANG yanying, QIAN Yuhai, SUN Chao, GONG Jun, Preparation and long-term anticorrosion protection of polyaniline waterborne coating, Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, **32**(5), 393(2012)
(康先进, 范文玉, 张彦英, 钱余海, 严传伟, 孙　超, 宫　骏, 聚苯胺长效防腐水性环保涂料的研制及性能研究, 中国腐蚀与防护学报, **32**(5), 393(2012))

8 H. M. Zhang, X. H. Wang, Eco-friendly water-borne conducting polyaniline, Chinese Journal of Polymer Science, **31**(6), 853(2013)

9 LIU Nianjiang, LUO Jing, WANG Xianhong, LI Ji, WANG Fosong, Water borne anti-corrosion coating from conductive polyaniline/polysilsesquioxane hybrids, Acta Polymerica Sinica, (2), 173(2009)
(刘年江, 罗　静, 王献红, 李　季, 王佛松, 水基导电聚苯胺/二氧化硅杂化材料的防腐性能研究, 高分子学报, (2), 173(2009))

10 YUAN Meihua, GU Xupeng, NING Shen, XIA Youyi, YANG Jianguo, QIAO Hongbin, Study on anticorrosion property of polyaniline emulsion in waterborne rust-tolerant coatings, Paint and Coatings Industry, **44**(3), 23(2014)
(袁美华, 古绪鹏, 宁　珅, 夏友谊, 杨建国, 乔红斌, 聚苯胺乳液在水性带锈涂料中的防腐性能研究, 涂料工业, **44**(3), 23(2014))

11 F. B. Diniz, G. F. De Andrade, C. R. Martins, W. M. De Azevedo, A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel, Progress in Organic Coatings, **76**, 912(2013)

12 LI Yufeng, ZHU Jingjing, YU Zhoumao, Preparation and performance of core-shell structure fluorocarbon-acrylate emulsion modified by versatate carbonate, Journal of Materials Protection, **46**(5), 11(2013)
(李玉峰, 祝晶晶, 于周茂, 核壳型叔碳改性氟丙乳液的合成与性能, 材料保护, **46**(5), 11(2013))

13 L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, A. S. Pashinin, Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water, ACS Applied Materials & Interfaces, **2**, 1754(2010)

14 GAN Mengyu, LI Zhichun, MA Li, HAO Shaona, JIA Chuanyue, LIU Xingmin, Surface Modification and anticorrosive properties of polyaniline, Chemical Journal of Chinese Universities, **33**(3), 630(2012)
(甘孟瑜, 李志春, 马　利, 贾春悦, 刘兴敏, 聚苯胺的表面修饰及防腐性能, 高等学校化学学报, **33**(3), 630(2012))

15 Q. J. Yu, J. M. Xu, J. Liu, B. X. Li, Y. J. Liu, Y. Y. Han, Synthesis and properties of PANI/SiO_2 organic-inorganic hybrid films, Applied Surface Science, **263**, 532(2012)

16 A. Shi, S. Koka, J. Ullett, Performance evaluation on the weathering resistance of two USAF coating systems (standard 85285 topcoat versus fluorinated APC topcoat) via electrochemical impedance spectroscopy, Progress in Organic Coatings, **52**, 196(2005)

17 WANG Siqi, LIU Fuchun, CHEN Junjun, HAN En-Hou, XU Song, HU Botao, LU Jiazheng, Influence of flaky nickel powder on permeation resistance of fluorocarbon coatings, Chinese Journal of Materials Research, **29**(4), 255(2015)
(王思齐, 刘福春, 陈军君, 韩恩厚, 徐　松, 胡波涛, 陆佳政, 片状镍粉对氟碳涂层抗渗透性的影响, 材料研究学报, **29**(4), 255(2015))

18 S. Sathiyanarayanan, R. Jeyaram, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, Corrosion protection mechanism of polyaniline blended organic coating on steel, Journal of the Electrochemical Society, **156**(4), C127(2009)

19 A. A. Hermas, M. A. Salam, S. S. Al-Juaid, A. H. Qusti, M. Y. Abdelaal, Electrosynthesis and protection role of polyaniline-polvinylalcohol composite on stainless steel, Progress in Organic Coatings, **77**(2), 403(2014)

20 R. Arefinia, A. Shojaei, H. Shariatpanahi, J. Neshati, Anticorrosion properties of smart coating based on polyaniline nanoparticles/epoxy-ester system, Progress in Organic Coatings, **75**(4), 502(2012)

21 Y. S. Hao, F. C. Liu, E. H. Han, Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers, Progress in Organic Coatings, **76**(4), 571(2013)